

НАУКОВИЙ ВІСНИК

Ужгородського університету

ISSN 2414-0260

серія

ХІМІЯ

випуск №1 (43)

2020

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»**

**НАУКОВИЙ ВІСНИК
УЖГОРОДСЬКОГО УНІВЕРСИТЕТУ
СЕРІЯ «ХІМІЯ»**

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ

ISSN 2414-0260

**Засновник і видавець: Державний вищий навчальний
заклад «Ужгородський національний університет»**

Виходить 2 рази на рік

Заснований у жовтні 1996 року

Випуск № 1 (43) 2020

Ужгород – 2020

УДК 54
Н 34



**Науковий вісник Ужгородського університету.
Серія «Хімія». 2020, Випуск № 1 (43)**

Збірник наукових праць друкує статті, які містять теоретичні та практичні результати в галузі хімічних наук, охорони навколишнього природного середовища, а також методики викладання хімії та екології у вищій школі. Публікуються також огляди сучасного стану важливіших наукових проблем у галузі хімії, огляди наукових конференцій, які відбулися в ДВНЗ «УжНУ», а також матеріали присвячені ювілеям.

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ:

Головний редактор: Барчій І.Є., д.х.н. (Україна)
Заступник головного редактора: Сухарев С.М., д.х.н. (Україна)
Члени редколегії: Антонович В.П., д.х.н. (Україна); Базель Я.Р., д.х.н. (Словаччина); Ворохта М., PhD (Чехія); Драбович Й., д.н. (Польща); Іщенко О.В., д.х.н. (Україна); Марійчук Р.Т., PhD (Словаччина); Мілюкін М.В., д.х.н. (Україна); Онисько М.Ю., к.х.н. (Україна); Онисько П.П., д.х.н. (Україна); П'ясецькі М., PhD (Польща); Переш С.Ю., д.х.н. (Україна); Пехньо В.І., д.х.н., член-кореспондент НАН України (Україна); Сідей В.І., к.х.н. (Україна); Сливка М.В., к.х.н. (Україна); Студеняк Я.І., к.х.н. (Україна); Федорчук А.О., д.х.н. (Україна)
Технічний помічник редактора: Стерчо І.П., к.х.н. (Україна)

Свідоцтво про державну реєстрацію КВ № 21056-10856Р від 07.11.2014 року (раніше КВ №7972 від 09.10.2003 року).

Збірник наукових праць «Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Хімія» внесений у Список наукових видань, у яких можуть публікуватися результати дисертаційних робіт (Наказ МОН України № 1643 від 28.12.2019 р. (категорія Б, спеціальність 102 Хімія); Наказ МОН України № 261 від 06.03.2015 р.; Постанова Президії ВАК України № 1-05/4 від 14.10.2009 р.). Всі статті підлягають незалежному рецензуванню.

Видання індексується наукометричними базами даних: Camical Abstracts Service (CAS), WordCat, Crossref, BASE, Google Scholar.

Рекомендовано до друку Вченою радою Державного вищого навчального закладу «Ужгородський національний університет» (Протокол № 2 від 03.03.2020 року) та редакційно-видавничою радою університету (Протокол № 2 від 02.03.2020 року).

Адреса засновника та видавця: ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46. тел. (03122)33341, факс: (03122)34202; e-mail: official@uzhnu.edu.ua
Веб-сайт видання: www.visnyk-khim.uzhnu.edu.ua

Адреса редакції:
88000, м. Ужгород, вул. О. Фединця, 53/1
тел./факс (+3803122)35091; e-mail: visnyk-khim@uzhnu.edu.ua

**MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCES
OF UKRAINE
STATE UNIVERSITY
«UZHHOROD NATIONAL UNIVERSITY»**

**SCIENTIFIC BULLETIN OF THE
UZHHOROD UNIVERSITY.**

**Series «Chemistry»
(Sci. Bull. Uzhh. Univ. Ser. Chem.)**

***NAUKOVIJ VÌSNIK UŽGORODS'KOGO
UNÌVERSITETU. Serìâ «Hìmiâ»***

COLLECTION OF THE SCIENTIFIC WORKS

ISSN 2414-0260

**Founder and publisher: State University
«Uzhhorod National University»**

Periodicity of 2 times per year

Founded in October, 1996

Issue № 1 (43) 2020

Uzhhorod – 2020

Scientific Bulletin of the Uzhhorod University.
Series «Chemistry». 2020, Issue № 1 (43)

Naukovij visnik Užgorods'kogo univrsitetu.
Seriâ Himiâ. 2020, Issue № 1 (43)

The collection of scientific works publishes articles that contain theoretical and practical results in the field of chemical sciences and environmental protection. Topics: inorganic chemistry, material science, analytical chemistry, organic chemistry; physical and colloidal chemistry, ecology, environmental safety.

EDITORIAL BOARD BY:

Editor-in-Chief:

Barchiy I., Dr. Sci., Ukraine

Deputies of Editor-in-Chief:

Sukharev S., Dr. Sci., Ukraine

Members:

Antonovich V., Dr. Sci., Ukraine; **Bazel Ya.**, Dr. Sci., Slovak Republic; **Drabowicz J.**, Dr. hab., Poland; **Fedorchuk A.**, Dr. Sci., Ukraine; **Ischenko O.**, Dr. Sci., Ukraine; **Mariychuk R.**, PhD, Slovak Republic; **Milyukin M.**, Dr. Sci., Ukraine; **Onysko M.**, PhD, Ukraine; **Onysko P.**, Dr. Sci., Ukraine; **Pekhnyo V.**, Dr. Sci., Corresponding Member of Ukrainian National Academy of Sciences, Ukraine; **Peresh E.**, Dr. Sci., Ukraine; **Piasecki M.**, PhD, Poland; **Sidey V.**, PhD, Ukraine; **Slivka M.**, PhD, Ukraine; **Studeniyak Ya.**, PhD, Ukraine; **Vorokhta M.**, PhD, Czech Republic

Technical Assistant Editors

Stercho I., PhD, Ukraine

Certificate of state registration number KV 21056-10856R from 07.11.2014 (before KV 7972 from 09.10.2003).

Papers published in **Scientific Bulletin of the Uzhhorod University. Series «Chemistry»** are considered as publications suitable for Doctoral and PhD thesis (Order of the Ministry of Education and Science of Ukraine from 28.12.2019, № 1643 (Category B); Order of the Ministry of Education and Science of Ukraine from 06.03.2015, № 261; Decree of the Presidium of HAC of Ukraine from 14.10.2009, № 1.05/4). All manuscripts are subject to independent reviewed.

Indexing: Camical Abstracts Service (CAS), WordCat, Crossref, BASE, Google Scholar.

Recommended for printing of Academic Council State University «Uzhhorod National University» (protocol No. 2 from 03.03.2020) and Editorial and Publishing Council State University «Uzhhorod National University» (protocol No. 2 from 02.03.2020).

Address of founder and publisher: State University «Uzhhorod National University», Pidhirna str. 46, Uzhhorod, 88000, Ukraine. Tel.: (03122)33341, fax: (03122)34202; e-mail: official@uzhnu.edu.ua
Website edition: www.visnyk-khim.uzhnu.edu.ua

Address of release editing's:

Fedencja str. 53/1, Uzhhorod, 88000, Ukraine
tel./fax (+3803122)35091; e-mail: visnyk-khim@uzhnu.edu.ua

ЗМІСТ (CONTENTS)

2020, Випуск № 1 (43)	Issue № 1 (43)	Стор.
<i>TO THE 90th ANNIVERSARY OF STEPAN BUTSKO</i>		5
Мельничук Х.О., Смітюх О.В., Марчук О.В., Мазур Н.В., Юхимчук В.О. СТРУКТУРНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ХАЛЬКОГЕНІДІВ $Ce_{0,5}R_{1,5}PbSi_2S_8$ ТА $Pr_{1,5}R_{0,5}PbSi_2S_8$ ($R' = Tb, Y, Er$)		6-15
<i>Melnychuk Kh.O., Smityukh O.V., Marchuk O.V., Mazur N.V., Yukhymchuk V.O. STRUCTURE INVESTIGATION OF CHALCOGENIDES $Ce_{0,5}R_{1,5}PbSi_2S_8$ AND $Pr_{1,5}R_{0,5}PbSi_2S_8$ ($R' = Tb, Y, Er$)</i>		
Переш Є.Ю., Сідей В.І., Зубака О.В., Барчій І.С. ЗАКОНОМІРНОСТІ ЗМІНИ ТА ПРОГНОЗ ДЕЯКИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СПОЛУК A_2TeC_6 ($A = Li, Na, K, Rb, Cs; C = F, Cl, Br, I$)	16-22	
<i>Peresh E.Yu., Sidey V.I., Zubaka O.V., Barchii I.E. REGULARITIES OF CHANGES AND PREDICTIONS OF SOME PROPERTIES FOR THE COMPOUNDS A_2TeC_6 ($A = Li, Na, K, Rb, Cs; C = F, Cl, Br, I$)</i>		
Сабов В.І., Поторій М.В., П'ясецькі М., Федорчук А.О., Філеп М.Й., Погодін А.І., Сабов М.Ю. ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМІ $Tl_4P_2Se_6 - TlSbP_2Se_6$	23-26	
<i>Sabov V.I., Potorij M.V., Piasecki M., Fedorchuk A.A., Filep M.J., Pogodin A.I., Sabov M.Yu. PHASE EQUILIBRIA IN THE $Tl_4P_2Se_6 - TlSbP_2Se_6$ SYSTEM</i>		
Сухарева О.Ю., Ярема Т.М., Сухарева Т.С. ОЦІНКА ГІДРОХІМІЧНИХ ПОКАЗНИКІВ ВОДИ ОЗЕРА СИНЕВИР ТА ЙОГО ПРИТОКІВ	27-31	
<i>Sukhareva O.Yu., Yarema T.M., Sukhareva T.S. EVALUATION OF HYDROCHEMICAL INDICATORS OF LAKE SYNEVYR WATER AND ITS TRIBUTARIES</i>		
Король Н.І., Головка-Камошенкова О.М., Сливка М.В., Паллаг О.В., Бойко Н.В., Лендел В.Г. СИНТЕЗ ТА БІОАКТИВНІСТЬ 5,5'-БУТАН-БІС-4-ЗАМІЩЕНИХ-4Н-1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-ТІОНІВ	32-39	
<i>Korol N., Holovko-Kamoshenkova O., Slivka M., Pallah O., Boyko N., Lendel V. SYNTHESIS AND BIOACTIVITY OF 5,5'-BUTANE-BIS-4-SUBSTITUTED-4H-1,2,4-TRIAZOLE-3-THIOLS</i>		
Кут М.М., Онисько М.Ю., Лендел В.Г. РЕГІО- ТА СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНІСТЬ ТЕЛУРОІНДУКОВАНОЇ ЦИКЛІЗАЦІЇ 6-МЕТИЛ-2-ПРОПАРГІЛТІОПІРИМІДИН-4(3Н)-ОНУ <i>n</i> -АЛКОКСИФЕНІЛТЕЛУРТРИХЛОРИДАМИ	40-45	
<i>Kut M., Onysko M., Lendel V. REGIO- AND STEREOSELECTIVITY OF TELUROINDUCTED CYCLIZATION OF 6-METHYL-2-PROPARGYLTHIOPYRIMIDIN-4(3H)-ON <i>p</i>-ALKOXYPHENYLTELLURIUM TRICHLORIDES</i>		
Сідей В.І., Фізер М.М., Сливка М.В. ТЕОРЕТИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ФОТОЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ГЕКСАБРОМОТЕЛУРАТУ 3-МЕТИЛТІО-4-ФЕНІЛ-5-ФЕНІЛАМІНО-1,2,4-ТРИАЗОЛ-1-ІО	46-52	
<i>Sidey V.I., Fizer M.M., Slivka M.V. THEORETICAL INVESTIGATION OF PHOTOELECTRIC PROPERTIES OF 3-METHYLTHIO-4-PHENYL-5-PHENYLAMINO-1,2,4-TRIAZOLE HEXABROMOTELLURATE</i>		
Фізер М.М., Фізер О.І., Сливка М.В., Лендел В.Г. ТЕОРЕТИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ АМІНО- ТА МЕРКАПТО-ГРУП НА АРОМАТИЧНІСТЬ ЯДРА 1,2,4-ТРИАЗОЛУ	53-60	
<i>Fizer M.M., Fizer O.I., Slivka M.V., Lendel V.G. THEORETICAL INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF AMINO AND MERCAPTO GROUPS ON AROMATICITY OF THE 1,2,4-TRIAZOLE</i>		
Мільович С.С., Гомонай В.І., Фізер М.М. ТЕРМОДИНАМІЧНІ РОЗРАХУНКИ ІОНООБМІННОЇ СОРБЦІЇ ІОНІВ ФЕРУМУ НА КЛІНОПТИЛОЛІТІ	61-65	
<i>Milyovich S.S., Gomonaj V.I., Fizer M.M. THERMODYNAMIC CALCULATIONS OF ION-EXCHANGE SORPTION OF IRON IONS ON CLINOPTYLOLITE</i>		
Глух О.С., Симканич О.І., Сватюк Н.І., Молнар-Бабіля Д.І. ВИЗНАЧЕННЯ ВПЛИВУ ЕДТА НА ВМІСТ ТА РОЗПОДІЛ ПЛЮМБУМУ У СИСТЕМІ «ГРУНТ – РОСЛИНА» ПІД ЧАС ФІТОРЕМЕДІАЦІЇ	66-70	
<i>Glukh O.S., Symkanych O.I., Svatiuk N.I., Molnar-Babilya D.I. DETERMINATION OF EDTA IMPACT ON THE CONTENT AND DISTRIBUTION OF LEAD IN THE SYSTEM «SOIL-PLANT» DURING PHYTOREMEDIATION</i>		
Симканич О.І., Сухарев С.М., Крч Х.Л., Глух О.С., Криванич О.В., Сватюк Н.І., Маслюк В.Т. ВМІСТ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ У ГРУНТАХ ТА ЛІКАРСЬКІЙ РОСЛИНІ <i>LAMIAM ALBUM L.</i> (LAMIACEAE) НА ТЕРИТОРІЇ ЗАКАРПАТСЬКОЇ ОБЛАСТІ	71-76	
<i>Symkanych O.I., Sukharev S.M., Krch K.L., Hlukh O.S., Kryvanych O.V., Svatiuk N.I., Masliuk V.T. CONTENTS OF HEAVY METALS IN SOILS AND MEDICINAL PLANTS OF LAMIAM ALBUM L. (LAMIACEAE) IN THE TERRITORY OF THE TRANSCARPATHIAN REGION</i>		

Галла-Бобик С.В., Чонка І.І. ЕКОЛОГІЧНИЙ СТАН ОЗЕРА У С. ОРІХОВИЦЯ <i>Halla-Bobik S.V., Chonka I.I. THE ECOLOGICAL CONDITION OF THE LAKE IN THE ORIKHOVITSA VILLAGE</i>	77-85
Вовкунович М.І., Роман Л.Ю., Чундак С.Ю. АНТРОПОГЕННА ДІЯЛЬНІСТЬ НА ТЕРИТОРІЇ НПП «СКОЛІВСЬКІ БЕСКИДИ» ТА ЇЇ ВПЛИВ НА ЕКОЛОГІЧНИЙ СТАН ГІДРОМЕРЕЖІ <i>Vovkunovich M.I., Roman L.Yu., Chundak S.Yu. ANTHROPOGENIC ACTIVITIES ON THE TERRITORY OF THE SKOLE BESKIDS NATIONAL PARK AND ITS EFFECT ON THE ECOLOGICAL STATE OF THE HYDRAULIC NETWORK</i>	86-91
<i>Symkanych O.I., Maslyuk V.T., Boyko N.V., Tymoshchuk S.A., Svatiuk N.I., Pop O.M., Nyorba Bobikov M.M., Pitchenko G.F., Turkhovskij O.M., Romanyuk N.I., Megela I.G., Tarnay O.A., Gajnish I.I. TIME EVOLUTION OF CHEMICAL, PHYSICAL PARAMETERS AND BIOLOGICAL ACTIVITY OF GLUCOSE AND SUCROSE AQUEOUS SOLUTIONS IRRADIATED ON A M-30 MICROTRON WITH AN ENERGY OF 12.5 MeV</i>	92-101
ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ	102-105
ЗМІСТ	106-107

УДК: 546.683.1+546.863+546.18+546.23

¹Сабов В.І., н.с.; ²Поторій М.В., д.х.н., проф.; ³П'ясецькі М., д.ф.-м.н., проф.;
⁴Федорчук А.О., д.х.н., проф.; ¹Філеп М.Й., к.х.н., н.с.;
¹Погодін А.І., к.х.н., н.с.; ²Сабов М.Ю., к.х.н., доц.

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМІ $Tl_4P_2Se_6 - TlSbP_2Se_6$

¹ДВНЗ «Ужгородський національний університет», НДІ Фізики і хімії твердого тіла,
88000, м. Ужгород, вул. Волошина 54;

²ДВНЗ «Ужгородський національний університет», кафедра неорганічної хімії,
88000, м. Ужгород, вул. Підгірна 46;

³Університет ім. Яна Длугоша, кафедра теоретичної фізики,
42200, Ченстохова, вул. Армії Крайової 13/15, Польща

⁴Національний університет ветеринарної медицини та біотехнології
ім.С.З. Гжицького, кафедра біологічної та загальної хімії, вул.Пекарська 50, м.Львів,
79010, Україна
e-mail: vitasabov@gmail.com

Сполуки типу $M_2P_2X_6$ на основі халькогенгіпофосфатів (де М – Mn, Fe, Co, Ni, Cd, V, Mg, Pb, Hg, Sn; X – S, Se), характеризуються різноманітними фізичними (сегнето-, п'єзо-, піроелектричні, термоелектричні, тощо) властивостями, що робить їх потенційно цікавими об'єктами оптоелектроніки, напівпровідникової техніки в цілому [1]. Спільним для них є $[P_2Se_6]^{4-}$ структурний мотив, а також шарувата 2D структура. Наявність її стимулювало в останні рік-два дослідження халькогенгіподифосфатів у якості робочих елементів для спінтроніки [2]. Слід відмітити, що до сімейства халькогенгіподифосфатів окрім тернарних, належать тетрарні фази загальної формули $M(I)M(III)P_2S_6(Se_6)$, з тими самими структурними особливостями, що у тернарних. Враховуючи більшу варіативність по складу тетрарних представників слід також очікувати у них більш широкий спектр цікавих фізичних властивостей.

Разом з тим, незважаючи на значну кількість відомих халькогенгіпофосфатів, дані щодо умов їх формування та термодинамічної стабільності обмежені. Не є виключенням в цьому аспекті як $Tl_4P_2Se_6$ так і $TlSbP_2Se_6$. Згідно літературних даних $Tl_4P_2Se_6$ кристалізується у моноклінній сингонії, просторова група $P2_1/c$, з

параметрами решітки $a = 1.2216(5)$ нм, $b = 0.9038(3)$ нм, $c = 1.2300(5)$ нм, $\beta = 98.9(1)^\circ$ та плавиться конгруентно [3]. $TlSbP_2Se_6$ також відноситься до сполук з конгруентним характером плавлення, кристалізується у моноклінній сингонії, просторова група $P2_1$, параметри решітки $a = 0.6843(1)$ нм, $b = 0.7841(1)$ нм, $c = 0.99885(1)$ нм, $\beta = 99.72(2)^\circ$ [4]. Незважаючи на відмінності у просторових групах, об'єднуючим є наявність характерних для селеногіпофосфатів етанподібних октаєдрів $[P_2Se_6]^{4-}$. Більш детальний аналіз структур дав змогу виявити інші спільні риси у структурах, зокрема, подібність аніонної підґратки, а саме – друге координаційне оточення аніонних груп (гексаселенгіподифосфат йони) формує ромбододекаєдр (рис. 1).

Також аналіз літературних даних показав, що переріз $Tl_4P_2Se_6 - TlSbP_2Se_6$ не перетинає жоден переріз на основі стабільних фаз системи $Tl - P - Se - Sb$ в якому він реалізується [5]. Враховуючи вищесказане, система $Tl_4P_2Se_6 - TlSbP_2Se_6$ є квазібінарною, а враховуючи близькість структур тернарної та тетрарної фаз існувала ймовірність взаємної розчинності вихідних компонентів, що зумовило мету даного дослідження: вивчити фізико-хімічну взаємодію в системі $Tl_4P_2Se_6 - TlSbP_2Se_6$.

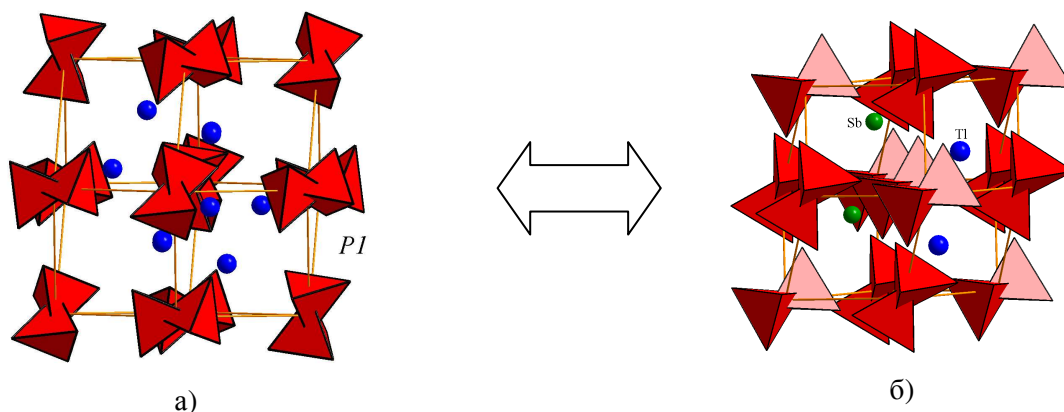


Рис. 1. Взаємозв'язок структур $Tl_4P_2Se_6$ та $TlSbP_2Se_6$:

- а) друге координаційне оточення атомів аніонної групи в структурі сполуки $Tl_4P_2Se_6$;
 б) друге координаційне оточення атомів аніонної групи в структурі сполуки $TlSbP_2Se_6$.

Експериментальна частина

Синтез вихідних компонентів $Tl_4P_2Se_6$ та $TlSbP_2Se_6$ здійснювали із попередньо синтезованого Tl_2Se та елементарних компонентів, взятих у стехіометричних співвідношеннях. Tl_2Se замість чистого талію брали в зв'язку з швидким окисненням останнього на повітрі. Шихту у попередньо протравлених, помитих та прокалених кварцових ампулах, вакуумованих до 0,13 Па поміщали у піч та синтезували за наступних умов: нагрів до 670 К протягом 5 год, відпал при цій температурі – 4 год, нагрів до максимальної температури синтезу (900 К) за 3 год і подальша витримка при максимальній температурі 48 год. Гомогенізуючий відпал проводили при температурі 570 К протягом 120 год. Необхідність перевищення максимальної температури синтезу (більше 50 К), а також періодичне перемішування розплаву було викликане значною його в'язкістю.

Синтез сплавів в системі проводився через 10, а біля вихідних сполук 5 мол.% у вакуумованих кварцових ампулах при температурі синтезу 850 К протягом 48 год та відпалу 570 К протягом 240 год з подальшим заготовуванням у льодяну воду.

Результати та обговорення

Одержані зразки досліджувались методами диференціального термічного (ДТА) (вакуумовані кварцові судинки, хромель-алюмелева термопара, швидкість

нагріву 6 К/хв) та рентгенівського фазового аналізу (порошковий дифрактометр ДРОН 4, $Cu\ K\alpha$ випромінювання). На дифрактограмах одержаних зразків спостерігались дві системи рефлексів, що відповідали вихідним сполукам. Область гомогенності з боку обох вихідних становила менше 5 мол.%, що підтверджується ДТА та РФА.

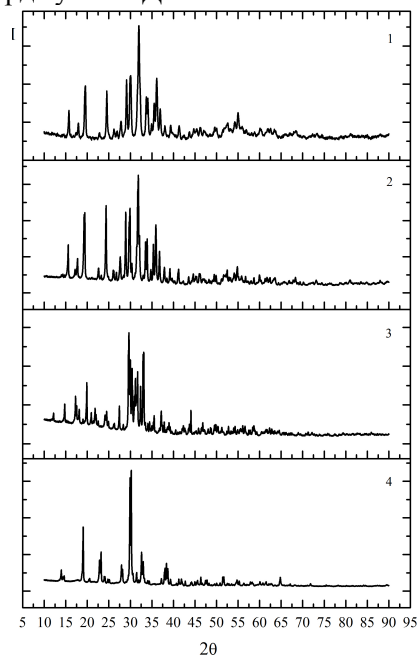


Рис. 2. Дифрактограми вихідних сполук: $Tl_4P_2Se_6$ (1) та $TlSbP_2Se_6$ (4) і сплавів: 95 мол.% $Tl_4P_2Se_6$ – 5 мол.% $TlSbP_2Se_6$ (2) та 5 мол.% $Tl_4P_2Se_6$ – 95 мол.% $TlSbP_2Se_6$ (3).

За результатами ДТА та РФА побудовано діаграму стану системи $Tl_4P_2Se_6$ – $TlSbP_2Se_6$ (рис. 3).

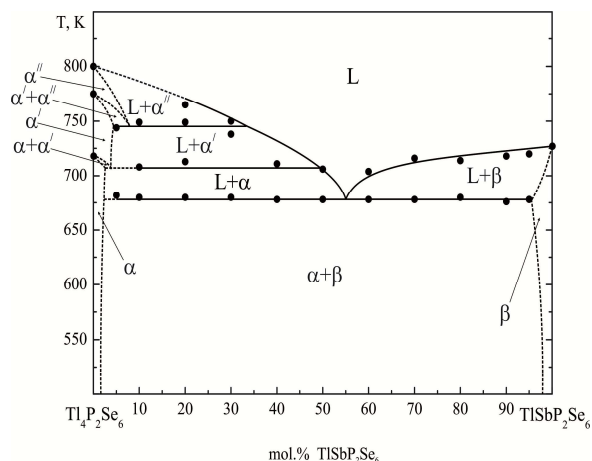


Рис. 3. Діаграма стану системи $Tl_4P_2Se_6 - TlSbP_2Se_6$.

Діаграма стану відноситься до евтектичного типу з вузькими областями розчинності (менше 5 мол.%) на основі вихідних компонентів. Взаємодія компонентів у системі ускладнюється наявністю трьох поліморфних модифікацій $Tl_4P_2Se_6$, що обумовлює на діаграмі стану присутність чотирьох гілок первинної кристалізації: три на основі низькотемпературної (α -фаза), середньотемпературної (α' -фаза) та високотемпературної (α'' -фаза) модифікації $Tl_4P_2Se_6$, а також $TlSbP_2Se_6$ (β фаза). Температура евтектичного процесу (678 К) нижча температур поліморфних перетворень. Гілки первинних кристалізацій α та β фаз перетинаються у неваріантній евтектичній точці з координатами: 678 К, 55 мол.% $TlSbP_2Se_6$. Метатектичні процеси за участю високотемпературної (α'' -фаза) та середньотемпературної (α' -фаза) модифікації $Tl_4P_2Se_6$ реалізуються при температурах – 746 К ($\alpha'' \leftrightarrow L + \alpha'$) та 708 К ($\alpha' \leftrightarrow L + \alpha$).

Висновки

Методами ДТА та РФА досліджено попередньо синтезовані зразки системи $Tl_4P_2Se_6 - TlSbP_2Se_6$. За результатами проведених досліджень встановлено, що фазова діаграма системи $Tl_4P_2Se_6 - TlSbP_2Se_6$ відноситься до евтектичного типу із вузькими областями розчинності < 5 мол.%, що вказує на те, що модифікацію стехіометричного складу, без зміни фазового складу, на даному перерізі можна досягти при застосуванні декількох відсотків другого компоненту. Разом з тим, встановлено координати неваріантної евтектичної точки, що відкриває перспективи розробки оптимальних умов одержання евтектичного композитного матеріалу на основі $Tl_4P_2Se_6$ та $TlSbP_2Se_6$.

Список використаних джерел

1. Yuhao Gu, Qiang Zhang, Congcong Le, Yinxiang Li, Tao Xiang, and Jiangping Hu. Ni-based transition metal trichalcogenide monolayer: A strongly correlated quadruple-layer graphene. *Physical Review B*. 2019, 100, 165405. Doi: 10.1103/PhysRevB.100.165405.
2. Susner M.A., Chyasnachyus M., McGuire M.A., Ganesh P., Maksymovych P. Metal Thio- and Selenophosphates as Multifunctional van der Waals Layered Materials. *Advanced Materials*. 2017, 29, 1602852. Doi: 10.1002/adma.201602852.
3. Brockner W., Ohse L., Patzmann U., Eisenmann B.; Schafer H. Kristallstruktur und Schwingungsspektrum des Tetra-Thallium-Hexaselenidohypodiphosphates $Tl_4P_2Se_6$. *Zeitschrift fuer Naturforschung*. 1985, 40a, 1248–1252.
4. Seidlmayer Stefan. Strukturchemische Untersuchungen an hexachalkogenohypodiphosphaten und verwandten Verbindungen: *Dissertation Dr. rer. nat., Universität Regensburg, Regensburg*, 2009.
5. Сабов В.І., Поторій М.В., Кітик І.В., Філеп М.Й., Погодін А.І., Сабов М.Ю. Квазібінарні перерізи в системі Tl-Sb-P-Se. *Наук. вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2018, 1(39), 30–33.

PHASE EQUILIBRIA IN THE $Tl_4P_2Se_6$ - $TlSbP_2Se_6$ SYSTEM

¹Sabov V.I., ²Potorij M.V., ³Piasecki M., ⁴Fedorchuk A.A., ¹Filep M.J., ¹Pogodin A.I.,
²Sabov M.Yu.

¹*Uzhhorod National University, Research Institute of Physics and Chemistry of Solid States,
88000, Uzhhorod, Voloshyna str. 54;*

²*Uzhhorod National University, Department of Inorganic Chemistry, 88000, Uzhhorod,
Pidhirna str. 46;*

³*J.Dlugosz University, Department of Theoretical Physics, Armii Krajowej Str., 13/15,
42200 Częstochowa, Poland*

⁴*National University of Veterinary Medicine and Biotechnologies, Department of
Biological and General Chemistry, Pekarska St., 50, 79010 Lviv, Ukraine
e-mail: vitasabov@gmail.com*

Analysis of the literature and previous studies of the authors showed that the section $Tl_4P_2Se_6$ - $TlSbP_2Se_6$ is quasi-binary, and given the closeness of the structures of the ternary and quaternary phases, there was a probability of mutual solubility of the initial components. All syntheses were carried out in vacuumed up to 0.13 Pa quartz ampoules. The synthesis of the samples in the system was carried out from the previously synthesized $Tl_4P_2Se_6$ and $TlSbP_2Se_6$ at 850 K (48 hours). Annealing was carried out at 573 K (240 h), followed by quenching into ice water. The starting components were synthesized from pre-synthesized Tl_2Se and elemental components taken in stoichiometric ratios. 11 samples were synthesized within the system (10 and 5 mol% at the starting compounds). The obtained samples were investigated by DTA methods (vacuum quartz vessels, chromel-aluminum thermocouple, heating rate 6°C/min) and XRD (DRON 4, Cu K α radiation). On the diffraction patterns of the samples obtained, two reflex systems corresponding to the original compounds were observed. The $Tl_4P_2Se_6$ - $TlSbP_2Se_6$ phase diagram is based on the DTA and XRD results with areas of solubility less than 5 mol% based on the initial components. Three polymorphic modifications of $Tl_4P_2Se_6$ cause four lines of primary crystallization: three based on low-temperature (α -phase), medium-temperature (α' -phase) and high-temperature (α'' -phase) modifications of $Tl_4P_2Se_6$, as well as $TlSbP_2Se_6$. The eutectic process temperature (678 K) is lower than the polymorphic transformation temperature. The lines of the primary crystallizations of the α and β phases intersect at the non-variant eutectic point with the coordinates: 678 K, 55 mol% $TlSbP_2Se_6$. Metatectical processes involving high-temperature (α'' -phase) and medium-temperature (α' -phase) modifications of $Tl_4P_2Se_6$ are realized at temperatures of 746 K ($\alpha'' \leftrightarrow L + \alpha'$) and 708 K ($\alpha' \leftrightarrow L + \alpha$).

Keywords: differential thermal analysis; X-ray powder diffraction; eutectic type system; phase diagram; phase equilibria.

References

1. Yuhao Gu, Qiang Zhang, Congcong Le, Yinxiang Li, Tao Xiang, and Jiangping Hu. Ni-based transition metal trichalcogenide monolayer: A strongly correlated quadruple-layer graphene. *Physical Review B*. 2019, 100, 165405. Doi: 10.1103/PhysRevB.100.165405.
2. Susner M.A., Chyasnachyus M., McGuire M.A., Ganesh P., Maksymovych P. Metal Thio- and Selenophosphates as Multifunctional van der Waals Layered Materials. *Advanced Materials*. 2017, 29, 1602852. Doi: 10.1002/adma.201602852.
3. Brockner W., Ohse L., Patzmann U., Eisenmann B.; Schafer H. Kristallstruktur und Schwingungsspektrum des Tetra-Thallium-Hexaselenidohypodiphosphates $Tl_4P_2Se_6$. *Zeitschrift fuer Naturforschung*. 1985, 40a, 1248–1252.
4. Seidlmayer Stefan. Strukturchemische Untersuchungen an hexachalkogenohypodiphosphaten und verwandten Verbindungen. Dissertation. Regensburg, 2009.
5. Sabov V.I., Potorij M.B., Kityk I.V., Filep M.J., Pogodin A.I., Sabov M.Yu. Quasibinary Sections in the Tl-Sb-P-Se system. *Sci. Bull. Uzhh. Univ. Ser. Chem.* 2018, 1(39), 30–33 (in Ukr.).